## SITZUNG VOM 23. APRIL 1857.

---

## Eingesendete Abhandlungen.

### *Über die Phloretinsäure.*

Von **Prof. Dr. H. Hlasiwetz** in Innsbruck.

In einer früheren Mittheilung an die kaiserliche Akademie habe ich die Ehre gehabt zu erörtern, wie das Phloretin, das Spaltungsproduct des Phloridzins unter dem Einflusse eines Alkali's in eine Säure zerfällt, der ich den Namen Phloretinsäure gab, und einen dem Orcin in sehr ähnlichen süssen Körper (Phloroglucin). Diese Zersetzung geht, ohne dass ein drittes Product gebildet wird, vor sich, und man hat in einer Gleichung ausgedrückt denselben Vorgang, wie wenn aus einem zusammengesetzten Äther der Alkohol und die Säure regenerirt werden. Ich konnte damals aus Mangel an dem etwas kostspieligen Material die Untersuchung nur so weit führen, um von diesem Zerfallen und den empyrischen Formeln der Producte im Allgemeinen Rechenschaft zu geben.

Inzwischen bin ich durch die gütige Unterstützung der kaiserl. Akademie, für die ich hier meinen tiefsten Dank abstatte, in den Stand gesetzt worden, sie wieder aufzunehmen, und diese Producte selbst näher zu studiren.

In dem Folgenden will ich auf das Verhalten des einen derselben, der Phloretinsäure, ausführlicher eingehen und zu zeigen versuchen, welchen Platz in dem System sie einzunehmen geeignet sei.

Es wird die Auseinandersetzungen abkürzen, wenn ich das Resultat der Untersuchung gleich vorweg gebe und anführe, dass

die Phloretinsäure sich verhält wie ein Glied der homologen Reihe, in welche die Salicylsäure gehört.

In meinem ersten Bericht hatte ich für die Phloretinsäure die Formel ($C_{18}H_{10}O_5.HO$) gefunden, und sie als einbasisch betrachtet.

Beides bedarf einer Berichtigung. Die Säure hat ein Äpuivalent Wasserstoff weniger in der Formel, und sättigt zwei Äquivalente Basis. Meine früheren Analysen hatten einen höheren Wasserstoff bei etwas zu niederem Kohlenstoffgehalt ergeben, Resultate, die man bei der etwas schwer verbrennlichen Substanz nur zu leicht erhält. Dies veranlasste mich damals, die Zersetzung nach der Liebig'schen Formel für das Phloretin $C_{30}H_{15}O_{10}$ zu deuten, und ich liess mich sogar bestimmen, einige Analysen, die besser als die angeführten die richtige Zusammensetzung der Säure ausdrücken, zurückzulegen. Ich habe aber neuerdings eine Anzahl Verbrennungen ausgeführt, die über die Richtigkeit der Formel mit $H_{10}$ keinen Zweifel lassen, und es stimmen damit auch die untersuchten Salze und alle anderen Zersetzungsproducte, die ich noch beschreiben werde.

Die Formel des Phloretins aber ist entschieden $C_{30}H_{14}O_{10}$ und die Annahme Strecker's, der sich zuerst für diese entschied, die richtige. Was die Bibasicität der Säure angeht, so ist das Übersehen derselben vielleicht verzeihlicher, wenn man sich erinnert, dass man die zweibasische Natur der Salicylsäure, die ihr am ähnlichsten ist, seit ihrer Entdeckung an bis vor wenigen Monaten verkannt hat, wo Piria auf dieselbe aufmerksam machte.

Als ich mich daher von der Richtigkeit der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ für die Phloretinsäure überzeugt und nach neueren Versuchen die Vermuthung gefasst hatte, dass sie, statt in die Gruppe der Flechtensäuren, wie ich früher glaubte, vielmehr in die Reihe der Salicylsäure gehören möchte, war es mir natürlich sehr wichtig, die Analogien mit dieser Säure in allen Hauptpunkten zu verfolgen, und ich glaube zeigen zu können, dass diese in der That vollkommen genug vorhanden sind, um über die Homologie mit derselben ein gegründetes Urtheil zu gestatten.

Der Vollständigkeit willen will ich vorerst noch auf einiges zurückkommen, was ich früher von ihr mitgetheilt habe, dann die analytischen Resultate und die ihrer Salze folgen lassen, und endlich die neuen Producte beschreiben, die ich dargestellt und untersucht habe.

Was zunächst die Darstellung der Säure angeht, so habe ich noch immer das früher beschriebene Verfahren für das zweckmässigste befunden [1]).

Die dort angegebene Menge Kali ist zu hoch, wenn es sich blos um die Zersetzung des Phloretins handelt; die Hälfte würde genügen, um beim blossen Kochen diese herbeizuführen; allein nimmt man diesen Überschuss von Kali nicht, so ist es fast unmöglich, die beiden Körper Phloretinsäure und Phloroglucin von einander zu trennen.

Es reicht dann das Kali nicht aus, um auch mit dem Phloroglucin eine (in Alkohol unlösliche) Verbindung zu bilden, und beim nachherigen Auskochen der Masse mit Weingeist löst dieser eine grosse Menge des letzteren auf, die bei den fast ganz gleichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Substanzen in Wasser, Alkohol und Äther immer mit heraus krystallisirt und nur sehr mühsam (am besten noch so, dass man die Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt in das Barytsalz verwandelt, wo dann zuerst das Phloroglucin der grössten Menge nach auskrystallisirt) davon getrennt werden kann.

Die alkoholische Flüssigkeit von dem Auskochen der ganzen Kalimasse ist zunächst immer trübe. Es ist nothwendig sie vor dem Fällen mit Äther ganz klären zu lassen, was durch ruhiges Stehen in einigen Stunden geschieht. Dann haben sich rothbraune Tropfen am Boden des Gefässes gesammelt, von denen man abgiesst. Sie sind noch Phloroglucin-Kaliverbindung, und ihre Lösung wird mit den ausgekochten Kalirückständen verarbeitet.

Man fällt dann mit Äther und zersetzt, wie angegeben, das herausgefallene phloretinsaure Kali mit Salzsäure. Hiezu ist viel Salzsäure nothwendig, und die stark saure Reaction auf Lackmus tritt viel früher ein, als die nöthige Menge Salzsäure verbraucht ist.

So wie das Salz zersetzt ist, fällt auch alsbald die Säure in Krystallen heraus, und hat die Krystallisation begonnen, so schreitet sie so rasch vor, dass nach einer Viertelstunde fast alle Säure vorhanden und die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen geworden ist.

Es ist daher gut, wenigstens so viel Salzsäure zuzusetzen, bis sich die Krystallisation einstellt, und selbst dann noch einen Über-

---

[1]) Siehe Sitzungsberichte Bd. 27, S. 382 und Anal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96. S. 118.

schuss zu geben, der nie schadet, denn man erhält sonst leicht einen Rückhalt von saurem phloretinsauren Kali in der Säure. Die Säure wird zwischen Linnen abgepresst, und mit Thierkohle gereinigt; sie lässt sich leicht entfärben, und hat namentlich aus Wasser ein sehr grosses Krystallisationsbestreben.

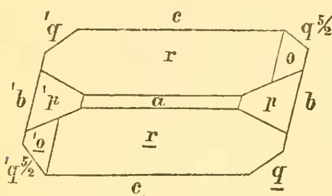
Sie theilt in dieser Beziehung die Eigenschaft der Salicylsäure (und Anissäure), ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem sehr leicht löslich, am löslichsten in Alkohol und Äther, und krystallisirt aus letzterer Lösung in sehr schönen, grossen voluminösen Krystallen.

Ich verdanke die Bestimmung ihrer Krystallform meinem hochgeehrten Freunde Dr. Grailich. Er hatte die Güte mir hierüber das Folgende mitzutheilen.

„Die Krystalle, welche aus der ätherischen Lösung erhalten wurden, sind monoklinoëdrisch. Es verhält sich Klinodiagonale *b*, Orthodiagonale *a*, schiefe Axe *c*, wie

$$b : a : c = 1 : 0{\cdot}4047 : 0{\cdot}3577$$

Steigerung von $b/c = A = 74°\ 13'$. Vorherrschend ist die Zone parallel der Orthodiagonale: Die Säulen sind überall in der Richtung dieser Axe verlängert, so dass ein Schnitt senkrecht auf die Längenrichtung, parallel der Symmetrieebene (klinodiagonalen Ebene) entfällt, eine Bildung, die bei monoklinoëdrischen Formen nicht zu häufig auftritt, und wegen der jederzeit unvollständigen Ausbildung der orthodiagonalen Enden die Orientirung erschwert. Die Zone setzt sich zusammen aus einem Orthopinakoid *b*, der Schiefendfläche *c*, einem vorderen Hemidoma *q*, einem hinteren Hemidoma $q\,^5/_2$. Die Enden sind gewöhnlich vorherrschend durch die hintere Hemipyramide *o* und das Doma *r* gebildet, doch finden sich an manchen Krystallen (und dann meist mit gänzlichem Zurückdrängen von einer oder der andern Fläche *r*) die Flächen des Prisma *p* und (stets sehr untergeordnet, und unter 9 Krystallen nur an 2 Stücken) auch die Flächen des Klinopinakoides *a* entwickelt. Die Zeichen der einzelnen Flächensysteme sind:




$$o\,(111)\ p\,(110)\ q\,(011)\ \bar{q}\,^5/_2\,(0\bar{5}2)\ r\,(101)\ a\,(100)\ b\,(010)\ c\,(001)$$

Gemessen wurden 23 Kanten, die meisten davon an mehreren, die Kanten der Zone *b c* an allen vorhandenen Krystallen. Die wichtigsten derselben sind:

| | | berechnet | gemessen |
|---|---|---|---|
| *'b c* | = | . . . . | 74° 13′ |
| *'b'q* | = | . . . . | 41° 9′ |
| *'b'q* $^5/_2$ | = | 36° 41′ | 36° — 37° |
| *'pp* | = | 44° 4′ | 43° — 44° |
| *r c* | = | 65° 45′ | 65° 40′ |
| *c o* | = | 60° 32′ | 60° 50′ |
| *o p* | = | 23° 17′ | 23° 23′ |
| *a c* | = | 90° | 90° 2′ |

Die Winkel sind die Supplemente der Kanten.

Die Flächen spiegeln unvollkommen. Die Krystalle, welche aus der wässerigen Lösung erhalten wurden, spiegeln nicht.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, wie bei Gyps; die Orthodiagonale ist daher zugleich Richtung der mittleren Elasticitätsaxe für alle Farben."

Ich stelle nun die Analysen der Phloretinsäure, ältere und neuere zusammen, die der gegebenen Formel ganz entsprechen. Fast jede derselben ist mit Substanz von verschiedener Bereitung ausgeführt.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. 0·285 | Gr. | Substanz | gaben | 0·680 Gr. | Kohlensäure | u. | 0·155 Gr. | Wasser. |
| II. 0·261 | „ | „ | „ | 0·620 „ | „ | „ | 0·146 „ | „ |
| III. 0·230 | „ | „ | „ | 0·548 „ | „ | „ | 0·128 „ | „ |
| IV. 0·289 | „ | „ | „ | 0·691 „ | „ | „ | 0·163 „ | „ |
| V. 0·316 | „ | „ | „ | 0·755 „ | „ | „ | 0·1815 „ | „ |
| VI. 0·243 | „ | „ | „ | — „ | „ | „ | 0·137 „ | „ |
| VII. 0·300 | „ | „ | „ | 0·7153 „ | „ | „ | 0·1702 „ | „ |
| VIII. 0·176 | „ | „ | „ | 0·418 „ | „ | „ | 0·102 „ | „ |

In 100 Theilen:

| | berechnet | | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C^{18}$ | 108 | 65·06 | 65·07 | 64·79 | 64·97 | 65·05 | 64·84 | — | 65·00 | 64·77 |
| $H^{10}$ | 10 | 6·02 | 6·04 | 6·21 | 6·18 | 6·23 | 6·37 | 6·26 | 6·30 | 6·42 |
| $O^{6}$ | 48 | 29·92 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 166 | 100·00 | | | | | | | | |

## Phloretinsaure Salze.

*a)* Saure, bei 100°[1]).

| | | | Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Kalisalz[2]) | $C_{18}$ | — | 52·94 | — | 52·36 | | |
| | $H_9$ | — | 4·51 | — | 4·91 | | |
| | $O_5$ | — | 19·52 | — | . . . | | |
| | KO | — | 23·03 | — | 22·74 | | |

| | | | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|---|---|
| *Natronsalz. | $C_{18}$ | — | 57·44 | — | ..... |
| | $H_9$ | — | 4·73 | — | ..... |
| | $O_5$ | — | 21·27 | — | ..... |
| | NaO | — | 16·48 | — | 16·15 |

| | | | Berechnet | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Barytsalz. | $C_{18}$ | — | 46·02 | — | 46·08 | | |
| | $H_9$ | — | 3·85 | — | 4·14 | | |
| | $O_5$ | — | 17·77 | — | ..... | | |
| | BaO | — | 32·36 | — | 32·27 | — | 32·36 |

| | | | Berechnet | | Gefunden |
|---|---|---|---|---|---|
| *Zinksalz. | $C_{18}$ | — | 54·68 | — | 54·47 |
| | $H_9$ | — | 4·55 | — | 5·04 |
| | $O_5$ | — | 18·2 | — | ..... |
| | ZcO | — | 20·5 | — | ..... |

| | | | Berechnet | | Gefunden I. | | Gefunden II. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Silbersalz[3]). | $C_{18}$ | — | 39·56 | — | 38·67 | — | 39·11 |
| | $H_9$ | — | 3·30 | — | 3·82 | — | 3·33 |
| | $O_5$ | — | 14·65 | — | ..... | — | ..... |
| | AgO | — | 42·49 | — | 42·68 | — | ..... |

[1]) Die mit * sind die früher schon analysirten, jetzt mit der Formel $C_{18}H_{10}O_6$ verglichen.

[2]) Der elektrische Strom zerlegt eine concentrirte Lösung des Kalisalzes in seine Bestandtheile. Man findet, wenn die Zersetzung in der Weise ausgeführt wird, wie Kolbe bei essigsauren und anderen Salzen verfuhr, an der Platinelektrode eine reichliche Ausscheidung von gross entwickelten Krystallen der Säure, am Kupferpol nimmt die Flüssigkeit, indem sie ihr Volum vergrössert, eine stark alkalische Reaction an. Die Säure gab unkrystallisirt die Zahlen, die in der Analyse V aufgeführt sind.

[3]) Das Silbersalz zersetzt sich sehr leicht und schwärzt sich. Die geringe Übereinstimmung zwischen Theorie und Rechnung in I. rührt daher: Es wurde jetzt das Salz nochmals dargestellt, die Analyse ist von neuer Bereitung. 0·297 Substanz gaben 0·426 $CO_2$ und 0·089 HO.

Kupfersalz. Eine Lösung des sauren Barytsalzes wurde mit essigsaurem Kupferoxyd zersetzt. Es entstand sogleich ein voluminöser, grüner Niederschlag, der mit viel Wasser ausgekocht wurde. Beim Abdampfen krystallisirte das Salz in prächtig smaragdgrünen Prismen. Es kann, um die Lösung des Niederschlages zu beschleunigen, etwas Essigsäure zugesetzt werden.

Das einmal krystallisirte Salz ist in Wasser, selbst in siedendem schwierig löslich, eben so wenig löst Alkohol. Dagegen löst es Äther vollständig.

Es entlässt bei 100° sein Krystallwasser (Äquiv. berechnet 8·38, gefunden 8·56).

I. 0·288 Gr. Substanz gaben 0·580 Gr. Kohlensäure und 0·127 Gr. Wasser.
II. 0·312 „ „ „ 0·064 „ Kupferoxyd.

| | | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | — | 10·8 | 34·91 | 34·88 |
| $H_9$ | — | 9 | 4·57 | 4·89 |
| $O_5$ | — | 40 | 18·34 | ..... |
| CuO | — | 39·7 | 20·18 | 20·51 |
| | | 196·7 | 100·00 | |

*b)* Neutrale Salze.

Barytsalz. Dieses Salz entsteht ganz in derselben Weise wie das neutrale Barytsalz der Salicylsäure. Aus einer concentrirten Lösung des sauren Salzes fällt in der Siedhitze auf Zusatz von sehr concentrirtem Barytwasser ein voluminöser Niederschlag heraus, der schnell abgepresst und aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Meistens erhält man das Salz in warzenförmigen Krystallgruppen. Die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure zersetzt. Das Salz entlässt schwierig sein Krystallwasser. Bei 100° getrocknet gab es Zahlen, die noch auf einen Gehalt von 5 Äquivalenten schliessen lassen.

Bei 100° I. 0·466 Gr. Substanz gaben 0·540 Kohlens. u. 0·157 Gr. Wasser.
II. 0·4206 „ „ „ ....... 0·147 „ „
III. 0·4044 „ „ „ 0·271 Gr. schwefelsauren Baryt.
IV. 0·2842 „ „ „ 0·192 „ „ „
V. 0·862 „ „ „ 0·582 „ „ „

| | $C_{18}H_8O_4 . BaO , Äq.$ | I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | 31·19 | 31·60 | ... | ... | ... | ... |
| H | 3·75 | 3·74 | 3·88 | ... | ... | ... |
| BaO | 44·25 | ... | ... | 44·03 | 44·39 | 44·36 |

Bei 100° getrocknet ($C_{18}H_9O_5[BaO]_2$)

I. 0·329 Gr. Subst. gaben 0·415 Gr. Kohlensäure und 0·089 Gr. Wasser.
II. 0·412 „ „ „ 0·311 „ schwefelsauren Baryt.
III. 0·313 „ „ „ 0·263 „ „ „

| | | Rechnung | | Versuch | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C | — | 34·81 | — | 34·40 | | |
| H | — | 2·90 | — | 3·00 | | |
| BaO | — | 49·40 | — | 49·60 | — | 49·54 |

Kalksalz. Zersetzt man eine concentrirte Lösung des sauren Kalksalzes mit einer Lösung von Zuckerkalk, so entsteht, sobald die Reaction alkalisch zu werden beginnt, ein Niederschlag von neutralem Salz. Mit Wasser erhitzt, filtrirt und unter der Luftpumpe eingedampft, krystallisirt dasselbe in weichen glänzenden Blättchen. Es wird durch Kohlensäure zersetzt und reagirt alkalisch.

Zinksalz. Ein neutrales Zinksalz scheint sich bei der Zersetzung der Phloretinsäure mit überschüssigem kohlensauren Zinkoxyd in der Siedhitze zu bilden. In Lösung geht das saure Salz, welches schnell beim Erkalten krystallisirt, im Rückstand bleibt ein grosser Theil der angewandten Säure mit dem Zinkoxyd verbunden.

Kupfersalz. Das saure Kupfersalz löst sich in Äther ziemlich leicht mit intensiv smaragdgrüner Farbe auf. Erwärmt man eine solche Lösung anhaltend oder lässt sie einige Zeit sieden, so scheiden sich bald sehr schöne, glänzende, blaugrüne Flittern aus, die der Flüssigkeit ein schillerndes Aussehen geben. Sie sind das neutrale Salz. Sie wurden abfiltrirt und mit Äther gewaschen. Sie sind in Alkohol und Äther fast gar nicht löslich. Wasser löst sie ein wenig in der Hitze. Sie wurden anfänglich bei 100° getrocknet, scheinen aber bei dieser Temperatur noch 2 Äq. zurückzuhalten.

0·2258 Gr. Substanz gaben 0·074 Gr. Kupferoxyd = 31·95 %
0·156 „ „ „ 0·050 „ „ = 32·0 %
Die Formel $C_{18}H_8O_4 . 2CuO$ + Äq. verlangt: 32·29 % CuO.

Bei 120° getrocknet wurde gefunden:

0·2658 Gr. Substanz gaben 0·444 Gr. Kohlensäure und 0·100 Gr. Wasser.

| | | $C_{18}H_8O_5 2CuO$ | | Versuch |
|---|---|---|---|---|
| C | — | 45·68 | — | 45·51 |
| H | — | 3·80 | — | 4·10 |

Bleisalz. Wenn man eine Lösung von Phloretinsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt und die heisse Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, so fällt ein schwerer voluminöser weisser Niederschlag heraus, der schnell abfiltrirt und ausgewaschen werden muss. Er entspricht bei 120° getrocknet ziemlich der Formel: $C_{18}H_9O_{15}$ 2PbO zersetzt sich übrigens schon beim Waschen ein wenig, und hat überhaupt je nach der Art der Bereitung eine wechselnde Zusammensetzung.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | 0·3386 Gr. | Substanz | gaben | 0·336 Gr. | Kohlensäure | u. | 0·081 Gr. | Wasser. |
| II. | 0·341 | „ | „ | 0·348 „ | „ | „ | 0·089 „ | „ |
| III. | 0·3596 | „ | „ | 0·2096 „ | Bleioxyd | | | |
| IV. | 0·331 | „ | „ | 0·183 „ | „ | | | |

| | $C_{18}H_9O_5 . 2PbO$ | I und III | II und IV |
|---|---|---|---|
| C | 28·39 | 27·00 | 27·53 |
| H | 2·37 | 2·95 | 2·89 |
| PbO | 58·72 | 58·28 | 58·30 |

Erzeugt man das Salz in der Kälte, so ist es reicher an Bleioxyd und entspricht nahezu der Formel: $C_{18}H_9O_5 . 3PbO + HO$.

## Phloretinsaures Äthyloxyd.

Die Darstellung phloretinsaurer Äther gelingt ohne Schwierigkeit durch Zersetzung der Jodverbindung des Ätherradicals mit einem phloretinsauren Salz. Der Versuch wurde mit dem Silbersalz und dem Kalisalz ausgeführt. Erhält man phloretinsaures Kali mit etwas Weingeist und einem Überschuss von Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre durch einige Stunden in der Temperatur des siedenden Wassers, so findet man dann, während sich im Anfange des Erhitzens alles gleichförmig gelöst hatte, fast alles Kali als Jodkalium in Krystallen ausgeschieden.

Die etwas gelbliche Flüssigkeit wurde im Wasserbade zunächst von dem überschüssigen Jodäthyl und Alkohol befreit, und der Rückstand dann im Ölbade erhitzt. Als die Temperatur 200° erreicht hatte, ging nichts mehr fort, und das Übrige konnte auf 250° erhitzt werden, ohne zu sieden. Es wurde über freiem Feuer abgezogen, das Destillat mit Silber geschüttelt und rectificirt. Anfänglich war es bei 230—240° im Ölbade erhalten worden, um jeden Rest von Nebenbestandtheilen zu entfernen. Es kam auch bis 265° noch nicht

ins Sieden, und wurde endlich wieder mit der Weingeistlampe erhitzt und übergezogen.

Dieses Rectificat ist reiner, phloretinsaurer Äther, farblos, dickflüssig, von schwachem Geruch und kratzendem Geschmack. Sein Siedpunkt liegt über 265°. Er lässt sich nicht anzünden, macht auf Papier einen Fettfleck, verbreitet auf Platin erhitzt einen reizenden Dampf, Alkohol und Äther lösen ihn auf, Wasser scheidet ihn dann wieder ab.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $\left.\begin{matrix} C_{18}H_9O_5 \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\}$

Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrome ausgeführt.

0·2673 Gr. Substanz gaben 0·668 Gr. Kohlensäure und 0·182 Gr. Wasser.

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{22}$ | 132 | 68·04 | 68·15 |
| $H_{14}$ | 14 | 7·22 | 7·55 |
| $O_6$ | 48 | 25·74 | . |
| | 194 | 100·00 | |

Es schien mir von Interesse die optischen Eigenschaften dieses Äthers mit dem Äther der Salicylsäure vergleichen zu können. Ich stellte den salicylsauren Äther nach der oben angegebenen Methode dar, und Herr Dr. Grailich war so gefällig auch diese Untersuchung auszuführen.

Ich verdanke ihm folgende Angaben:

„Die beiden Äther wurden im Hohlprisma auf ihr Berechnungsvermögen und ihre Dispersion untersucht."

Ich bediente mich, wie stets im Winter, eines Lampenlichtes und der Absorptionslinien des salpetrigsauren Gases.

Da es nicht wohl möglich ist, hier diese Linien anzuführen, ehe eine genaue Untersuchung dieses Spectrums veröffentlicht ist (weil dort erst die Vergleichungspunkte mit dem Sonnenspectrum gegeben werden), so begnüge ich mich Farbengrenzen anzugeben. Die Flüssigkeiten wurden weder erwärmt noch sonst verdünnt, sondern in dem dickflüssigen Zustande untersucht.

### Phloretinsaures Äthyloxyd.

Brechende Kante des Prisma = 44° 42′.

Einfallswinkel = 29° 53′.

| | Ablenkung | Brechungsexponent |
|---|---|---|
| Grenze des Roth . . . . . . | = 25° 40′ | |
| Roth — gelb . . . . . . . . | = 26° 2′ | 1·5191 |
| Gelb — grün . . . . . . . . | = 26° 8′ | 1·5211 |
| Mitte grün . . . . . . . . . | = 26° 21′ | 1·5248 |
| Grün — blau . . . . . . . . | = 26° 28′ | 1·5278 |
| Violet . . . . . . . . . . . | = 26° 56′ | 1·536 |

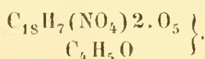
## Salicylsaures Äthyloxyd.

Brechende Kante des Prisma = 44° 42′.
Einfallswinkel = 35° 35′.

| | Ablenkung | Brechungsexponent |
|---|---|---|
| Grenze des Roth . . . . . . | = 25° 30′ | |
| Roth — gelb . . . . . . . . | = 25° 56′ | 1·5194 |
| Gelb — grün . . . . . . . . | = 26° 15′ | 1·5260 |
| Grün — blau . . . . . . . . | = 26° 48′ | 1·5367 |
| Violet . . . . . . . . . . . | = 27° 35′ | 1·550 |

Es ist merkwürdig, dass für einen Strahl im Orange beide Flüssigkeiten dasselbe Brechungsvermögen besitzen; im Ganzen ist aber das Dispersionsvermögen der salicylsauren Verbindung viel grösser als das des phloretinsauren Äthyloxyds.

## Binitrophloretinsaures Äthyloxyd.



$$\left.\begin{array}{c} C_{18}H_7(NO_4)2.O_5 \\ C_4H_5O \end{array}\right\}.$$

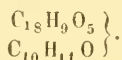
Bringt man den phloretinsauren Äther mit Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke zusammen, so verwandelt er sich ohne stürmische Reaction in ein goldgelbes Öl, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, lichtgelbe, etwas bittere, in Alkohol und Äther leicht, sehr wenig in kaltem Wasser lösliche Krystalle.

0·200 Gr. Substanz gaben 0·343 Gr. Kohlensäure und 0·089 Gr. Wasser.
0·164 „ „ „ 15 CC Stickstoff bei 14° und 683 Mm.

| | | Rechnung | | Versuch |
|---|---|---|---|---|
| C | — | 46·44 | — | 46·76 |
| H | — | 4·22 | — | 4·92 |
| N | — | 9·87 | — | 9·62 |

Der Überschuss in der Wasserstoffbestimmung rührt von einem Versehen her. Die Substanz ist sehr leicht schmelzbar, und es war versäumt worden, das chromsaure Bleioxyd zuvor zu erhitzen.

## Phloretinsaures Amyloxyd.




Jodamyl und eine sehr concentrirte alkoholische Lösung von phloretinsaurem Kali wurde ebenso behandelt, wie bei der Darstellung der Äthylverbindung. Die Flüssigkeit wurde im Ölbade lange Zeit im Sieden erhalten. Die Zersetzung geht etwas langsamer, aber ebenso vollständig vor sich, wie bei der vorigen.

Nach dem Erkalten war der grösste Theil des Jodkaliums auskrystallisirt, die Flüssigkeit wurde abgegossen und abdestillirt.

Dabei schied sich noch Jodkalium aus, und endlich hinterblieb, als bei 140° nichts mehr überging, eine schwere, dickflüssige Flüssigkeit. Der Inhalt der Retorte wurde mit warmem Wasser behandelt, das Jodkalium so ausgewaschen und der Äther als noch gefärbte, schwere, ölige Masse ausgeschieden. Die letzten Reste Wasser wurden durch Erhitzen verjagt, eine kleine Menge Jod mit Silber entfernt, und als er längere Zeit bei 140° ohne mehr etwas abzudunsten erhalten worden war, wurde höher erhitzt und endlich über freiem Feuer abdestillirt. Die Rectification dieses Äthers ist wegen des sehr hohen Siedpunktes, der über 290° liegt, eine sehr mühsame Operation und muss wegen des schnellen Condensirens und Zurückfliessens in einer gebogenen, sehr geneigten Röhre ausgeführt werden. Das Übergegangene ist farblos, sehr dickflüssig, riecht schwach, etwas ranzig, schmeckt scharf und kratzend und macht Fettflecken. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei der Äthylverbindung.

0·210 Gr. Substanz gaben 0·550 Gr. Kohlensäure und 0·160 Gr. Wasser (Verbrennung mit Sauerstoff).

| | | Rechnung | | Versuch |
|---|---|---|---|---|
| C | — | 71·18 | — | 71·42 |
| H | — | 8·47 | — | 8·43 |

Der phloretinsaure Amyläther gibt eine krystallisirte Nitroverbindung, die in ihren Eigenschaften mit der des Äthyläthers ganz übereinkommt.

## Binitrophloretinsäure.

*A.* Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig auf Phloretinsäure ein. Giesst man die Salpetersäure auf die Phloretinsäure, so entwickeln sich sofort rothe Dämpfe und unter Schäumen und Erwärmung löst sich die Säure zu einer rothen Flüssigkeit.

Nach dem Erkalten erfüllt sich diese mit gelben, körnigen Krystallen. Die Menge der zur Zersetzung nöthigen Salpetersäure ist gering; man hat aber Verlust an dem neuen Product, wenn man die Einwirkung nicht durch Abkühlen mässigt; die Bildung von Oxalsäure ist dann nicht zu vermeiden.

Die Krystalle sind gelb, wurden zuerst auf einem porösen Stein, dann durch Waschen mit kaltem Wasser von anhängender Säure befreit, hierauf aus heissem Wasser und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. Kaltes Wasser löst sehr wenig, aber selbst kleine Mengen färben es schon gelb. Heisses Wasser löst die Substanz vollkommen, und sehr schnell schiesst sie beim Erkalten in glänzenden Krystallen wieder an. Alkohol löst reichlicher als Wasser und daraus werden sie als Prismen wieder erhalten. Ihre Farbe ist licht citronengelb. Alkalien lösen sie sehr leicht, und die Lösung ist intensiv gelbroth. Sie schmelzen auf Platin und verbrennen mit russender Flamme ohne Rückstand. Sie verpuffen nicht. In der Röhre erhitzt geben sie ein öliges braunes Destillat und einen gelben Rauch. Ihr Geschmack ist anfangs unbedeutend, hinten nach schwach bitter. Sie färben organische Substanzen so intensiv wie Pikrinsäure. Sie erleiden bei 100° keinen Gewichtsverlust und ihre Analyse ergibt die Formel: $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7\,(NO_4)\,_2O_5 \\ HO \end{matrix}\right\}$.

I. 0·3012 Gr. Substanz gaben 0·4621 Gr. Kohlensäure und 0·096 Gr. Wasser.
II. 0·298 „ „ „ 0·4457 „ „ „ 0·090 „ „
III. 0·3050 „ „ „ 29CC Stickstoff bei 10° und 717 Mm.
IV. 0·2545 „ „ „ 26·5CC „ „ 10° „ 703·8 Mm.

| | Berechnet | | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | 108 | 42·18 | 41·84 | 42·00 | . | . |
| $H_8$ | 8 | 3·12 | 3·56 | 3·35 | . | . |
| $N_2$ | 28 | 10·93 | . | . | 10·69 | 11·20 |
| $O_{14}$ | 112 | 43·77 | . | . | . | . |
| | 256 | 100·00 | | | | |

Die binitrophloretinsauren Salze können erhalten werden durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit den kohlensauren Basen,

oder durch Zersetzung concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und eines Salzes der damit zu verbindenden Basis. Sie verpuffen beim Erhitzen.

Das Kalisalz krystallisirt in tieforange rothen Prismen. Es wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in welchem es weniger löslich ist als in Wasser. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung nehmen die Efflorescenzen eine hochrothe Farbe an, und reflectiren das Licht grün.

Bei 120° getrocknet. Zur Kalibestimmung wurde, um die Verpuffung zu verhüten, mit weingeistiger Lösung von Schwefelsäure betropft.

I. 0·220 Gr. Substanz gaben 0·114 Gr. schwefels. Kali.
II. 0·2986 „ „ „ 0·1556 „ „ „

| | Rechnung | Versuch | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_6(NO_4)2O_4$ | 71·68 | . | . |
| 2KO | 28·32 | 28·00 | 28·18 |
| | 100·00 | | |

Barytsalz. Erhalten durch Sättigen der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt in der Hitze. Bequemer durch Vermischen einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum mit einer durch Ammoniak neutralisirten Säurelösung.

Schwer löslich in kaltem Wasser; bildet orangegelbe Nadeln. Es wurde bemerkt, dass das anfangs gelbe Salz beim langen Liegen seine Farbe in ein höheres Roth verwandelte. Die Barytbestimmung wurde so ausgeführt, wie vorhin die Kalibestimmung. Bei 120° getrocknet:

I. 0·205 Gr. Substanz gaben 0·119 Gr. schwefels. Baryt
II. 0·255 „ „ „ 0·149 „ „ „

| | Rechnung | Versuch | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_6(NO_4)_2O_4$ | 60·86 | . | . |
| $_2BaO$ | 39·14 | 38·28 | 38·39 |
| | 100·00 | | |

Das Kalksalz, so dargestellt wie das Barytsalz, bildet gelbe Nadeln.

Das Bleisalz, aus Bleizucker und Ammoniaksalz erhalten, ist ein hochrother Niederschlag. Er besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus linienförmig an einander gereihten Körnern.

Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Das Kupfersalz ist ein gelber Niederschlag.

Quecksilbersalz. Sublimatlösung gibt mit der ammoniakalischen Lösung der Nitrosäure eine chromgelbe, anfänglich amorphe Fällung, die schnell krystallinisch wird; ein Überschuss von Quecksilberchlorid entfärbt, und macht den Niederschlag verschwinden.

Essigsaures Zinkoxyd und die Lösung des Ammoniaksalzes geben einen schöngelben, amorphen Niederschlag.

Zinnchlorür fällt anfangs gelblich, dann entfärbt es die Lösung.

Eisenchlorid gibt mit einer Lösung der Säure lichtbraune Flocken.

*B.* Löst man Phloretinsäure in Wasser, und setzt zur warmen Lösung tropfenweise Salpetersäure, so hat ein Aufbrausen Statt, und es entwickelt sich etwas Untersalpetersäure. Gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit, und es scheiden sich braune, harzige Tropfen aus. Setzt man das Erwärmen unter Zugabe von wenig Salpetersäure fort, so verschwinden die letzteren nach und nach, und nach kurzer Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit gelben Krystallen. Sie zeigen die Löslichkeits-Verhältnisse der Binitrophloretinsäure, allein sie erscheinen nicht wie diese in der Form lichtgelber Prismen, sondern (besonders aus Alkohol krystallisirt) als dunkelgoldgelbe Blätter und Schuppen von starkem Glanz und grosser Schönheit.

Diese im Äussern so sehr abweichende Verbindung hat merkwürdiger Weise dieselbe Zusammensetzung wie die vorige, und kann als eine isomere Modification betrachtet werden. Bei 100° getrocknet gaben:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I. 0·223 | Gr. Substanz | 0·349 Gr. Kohlensäure | und | 0·064 Gr. Wasser. | | |
| II. 0·497 | „ „ | 0·777 „ „ | „ | 0·1596 „ „ | | |
| III. 0·3036 | „ „ | 30 CC Stickstoff | bei | 12° | und | 710·6 Mm. |
| IV. 0·221 | „ „ | 23·5 CC „ | „ | 10° | „ | 693 „ |

| | $C_{18}H_8N_2O_{14}$ | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| C | 42·18 | 42·68 | 42·63 | . | . |
| H | 3·12 | 3·18 | 3·56 | . | . |
| N | 10·93 | . | . | 10·91 | 10·91 |

(Ich kann nicht angeben, welchem Grunde der höhere Kohlenstoffgehalt zuzuschreiben ist. Die Substanz zeigte alle Anzeichen völliger Reinheit. Vielleicht enthielt sie aber trotzdem noch eine Spur einer niedriger nitrirten Verbindung.)

Die Salze der Alkalien und Erden dieser Säure lassen in ihren Löslichkeits-Verhältnissen einen Unterschied von *A* nicht verkennen. Die Ammoniaksalz-Lösung von *A* wird sogleich krystallinisch gefällt von Chlorbarium, Chlorcalcium.

Die Salze dieser Basen von *B* sind nur zu erhalten durch Sättigen der Säure mit den Basenhydraten oder ihren kohlensauren Verbindungen.

Das Ammoniaksalz gibt in Lösung Niederschläge mit:

schwefelsaurem Kupferoxyd . . gelb,
salpetersaurem Silberoxyd . . . roth,
essigsaurem Bleioxyd . . . . . roth,
essigsaurem Zinkoxyd . . . . . orange,
Chlorquecksilber . . . . . . . . röthlich.

Die meisten dieser Niederschläge werden mit der Zeit krystallinisch.

Das **Ammoniaksalz**, erhalten durch Verdunsten der mit Ammoniak gesättigten Säurelösung unter der Luftpumpe, efflorescirt in dunkelgelben Nadeln. Es ist $= \left. \begin{matrix} C_{18}H_6(NO_4)2O_4 \\ 2\,NH_4O \end{matrix} \right\}$.

0·224 Gr. Substanz gaben 0·103 Gr. Wasser
0·2285 „ „ „ 35·6 CC Stickstoff bei 7°C. und 715·1 Mm.

| | Rechnung | Versuch |
|---|---|---|
| H | 4·89 | 5·06 |
| N | 19·50 | 18·29 |

Das **Barytsalz** schiesst in warzenförmig vereinigten, orangegelben Krystallen an. Beim Trocknen wird es roth. Es verpufft beim Erhitzen.

0·238 Gr. Substanz gaben 0·139 Gr. schwefels. Baryt.

| | Rechnung | Versuch |
|---|---|---|
| $C_{18}H_6(NO_4)2\,O_4$ | 60·86 | . |
| 2 BaO | 39·14 | 38·36 |
| | 100·00 | |

Es hat den Anschein, als bestände zwischen diesen beiden isomeren Nitrosäuren ein analoges Verhältniss wie zwischen Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure, die gleichfalls aus einer und derselben Säure unter veränderten Bedingungen entstehen.

Ich habe mich bis jetzt vergebens bemüht, die einfach nitrirte Phloretinsäure zu erhalten. Alle abgeänderten Verfahrungsweisen, die ich noch versuchte, führten immer wieder zu der Binitrophloretinsäure, so dass, für die Darstellung der Anilotinsäure von Piria neuerlich angegebene, welches die Gegenwart von $NO_4$ voraussetzt, die Einwirkung einer Salpetersäure von sehr grosser Verdünnung und die Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte bei Vermeidung aller Entwickelung von salpetrigen Dämpfen.

Trägt man in kalt gehaltene Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke unter Umrühren zerriebene Phloretinsäure ein, und wartet mit jedem neuen Zusatz bis die ersten Antheile verschwunden sind, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv, es bilden sich gar keine rothen Dämpfe, und nach kurzer Zeit erfüllt sie sich mit einer reichlichen Krystallisation. Man lässt abtropfen, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt nun. Die Verbindung ist die erstbeschriebene, *A*, und zwar ist dieses Verfahren dasjenige, nach welchem man sie am ausgiebigsten erhält. Die Stickstoffbestimmung II ist mit so bereiteter ausgeführt. Bei der Zersetzung einer ammoniakalischen Lösung der Binitrophloretinsäure mit Schwefelwasserstoff treten ganz dieselben Erscheinungen ein, wie bei allen analogen Nitroverbindungen. Es scheidet sich Schwefel aus, die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Dampft man dann ein, löst in heissem Wasser, filtrirt und versetzt mit Salzsäure, so krystallisirt aus der dunklen Lauge ein noch sehr gefärbtes, leicht lösliches Product, ohne Zweifel die salzsaure Verbindung einer Biamidophloretinsäure.



**Bibromphloretinsäure** $\left.\begin{matrix} C_{18}H_7Br_2O5 \\ HO \end{matrix}\right\}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in einer Schale zerriebene Phloretinsäure mit Brom betropft, so lange noch eine Einwirkung statthatte. Es entwickelte sich unter heftiger Reaction reichlich Bromwasserstoff; die Masse wurde öfters zerrieben, und wiederholt Brom in kleinen Antheilen zugesetzt.

Die anfangs teigige Masse wurde bald wieder fest, sie wurde sorgfältig gemischt und dann das überschüssige Brom bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten gelassen. Nach dessen Verflüchtigung hinterblieb ein schwach gefärbtes Pulver. Es wurde mit kaltem Wasser mehrmals abgewaschen, dann über Kalk getrocknet, und endlich aus Alkohol krystallisirt.

Man erhält so farblose, harte, prismatische Krystalle.

Eine alkoholische Lösung kann oft unter der Luftpumpe bis zur Syrupsdicke abgedampft werden, ohne dass sich die Krystallisation einstellt. Nimmt man dann die Schale heraus, so bildet sich plötzlich in der Masse ein oder mehrere trichterförmig vertiefte Krystalle, und bald darauf ist die ganze Flüssigkeit zu einer harten Masse erstarrt.

Zu vollständiger Vereinigung wurde die Säure in warmem, verdünnten Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Bibromphloretinsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Sie schmilzt sehr leicht.

0·285 Gr. Substanz gaben 0·350 Gr. Kohlensäure u. 0·072 Gr. Wasser.
0·303 „ „ „ 0·350 „ Bromsilber.

| | | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | 108 | 33·33 | 33·49 |
| $H_8$ | 8 | 2·46 | 2·80 |
| $Br_2$ | 160 | 49·03 | 49·20 |
| $O_6$ | 48 | 15·08 | — |
| | 324 | 100·00 | |

Das **Ammoniaksalz** entsteht beim Sättigen von Bromphloretinsäure mit Ammoniak in der Wärme. Es scheidet sich beim Erkalten in kurzen farblosen Nadeln aus. Eine kalte alkoholische Lösung der Säure gibt mit Ammoniak versetzt unter Erwärmung sogleich einen Krystallbrei von diesem Salze. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich und entlässt schon in gelinder Wärme Ammoniak.

**Barytsalz.** Beim Vermischen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum bildet sich schnell eine reichliche Ausscheidung von prismatischen Krystallen dieses Salzes. Bei 120° ergaben

0·144 Gr. Substanz 0·043 Gr. schwefels. Baryt.

| | Rechnung | Versuch |
|---|---|---|
| $C_{18}H_7Br_2O_5$ | 80·41 | — |
| BaO | 19·49 | 19·61 |
| | 100·00 | |

**Chlorphloretinsäure.**

Bringt man in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben zerriebene Phloretinsäure, so schmilzt sie unter Wärmeentwickelung darin, die Farbe des Chlors verschwindet nach und nach und an seine Stelle

tritt Salzsäure. Das Product ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Die Lösung zeigt keine Neigung zum Krystallisiren. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten eine klebende weiche Masse. Das Natronsalz bleibt lange von derselben Beschaffenheit, erstarrt aber endlich zu einer zerfliesslichen Krystallmasse.

**Phloretylaminsäure $C_{18}H_{11}NO_4$.**

Sie wurde erhalten durch Zersetzung des phloretinsauren Äthyloxyds mit starkem Ammoniak. Der Äther wurde diesmal aus phloretinsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl dargestellt. Die Zersetzung geht bei Gegenwart von etwas Alkohol bei der Siedetemperatur sehr bald von Statten.

Es wurde vom Jodsilber abfiltrirt, und, um den Überschuss des Jodäthyls zu entfernen, abdestillirt. Der Rückstand von der Destillation wurde mit sehr starker Ammoniakflüssigkeit in einer verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Nach einigen Wochen war der Äther ganz verschwunden, und es hatte sich eine kleine Menge glänzender Kryställchen ausgeschieden.

Die Flüssigkeit erstarrte in diesem Zeitpunkte nach dem Verjagen des Alkohols und Ammoniaks krystallinisch.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser (kaltes löst sehr wenig) schossen kurze, feine, glänzende Prismen an. Sie lösen sich in Alkohol und Äther, schmelzen zwischen 110—115° und erstarren krystallinisch. In einer Glasröhre erhitzt, sublimiren sie zum Theil, entwickeln dann weiter erhitzt viel Ammoniak.

Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

I. 02·074 Gr. Substanz gaben 0·500 Gr. Kohlensäure und 0·130 Gr. Wasser.

II. 0·1695 „ „ mit Natronkalk geglüht und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure aufgefangen, gaben 8·05% Stickstoff.

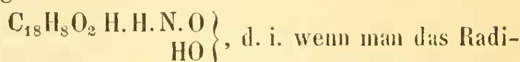
| | | Berechnet | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}$ | 108 | 65·46 | 65·75 | . |
| $H_{11}$ | 11 | 6·66 | 6·96 | . |
| N | 14 | 8·48 | . | 8·05 |
| $O_4$ | 32 | 19·40 | . | . |
| | 165 | 100·00 | | |

Nach den letzten Untersuchungen von Piria [1]) und Limpricht [2]) muss diese Verbindung, die ihrer Entstehung nach mit dem, bis

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 93, S. 262.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 98, S. 256.

dahin als Salicylamid aufgefassten Körper ganz übereinkommt und mit demselben homolog ist, die Formel haben

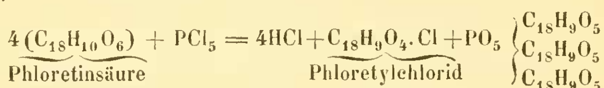


$C_{18}H_8O_2\,H.H.N.O \left.\begin{matrix} \\ HO \end{matrix}\right\}$, d. i. wenn man das Radical der Phloretinsäure Phloretyl nennt, Phloretylaminsäure. $C_{18}H_8O_2$ ist äquivalent $H_2$. Die saure Natur dieses Körpers ist übrigens wenig ausgesprochen. Er zerlegt kohlensaure Salze nicht, scheint jedoch mit Alkalien Verbindungen einzugehen.

### Phloretylchlorid.

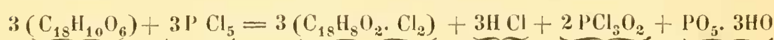
Reibt man Phosphorsuperchlorid mit gepulverter Phloretinsäure zusammen, so verflüssigt sich die Masse sogleich, und entwickelt unter Erwärmung und Aufbrausen viel Salzsäure.

Bringt man das Ganze dann in ein Destillationsgefäss, so geht bei etwa 110° eine gewisse Menge Phosphoroxychlorid über, und der Rückstand besteht aus einer rauchenden Flüssigkeit, die sich, mit Wasser zusammengebracht, vornehmlich in Phloretinsäure und Salzsäure zersetzt. Allein es bildet sich gleichzeitig auch Phosphorsäure und die Natur dieses Rückstandes ist daher eine complicirtere. Er enthält ausser dem Phloretylchlorid entweder noch eine Verbindung von wasserfreier Phloretinsäure (Phloretyloxyd) mit Phosphorsäure, eine Ansicht, die Gerhardt für das Salicylchlorid vorgetragen hat,



$$4\underbrace{(C_{18}H_{10}O_6)}_{\text{Phloretinsäure}} + PCl_5 = 4HCl + \underbrace{C_{18}H_9O_4.Cl}_{\text{Phloretylchlorid}} + PO_5 \left\{\begin{matrix} C_{18}H_9O_5 \\ C_{18}H_9O_5 \\ C_{18}H_9O_5 \end{matrix}\right.$$

oder aber, und das scheint das richtigere, es hat die Phloretinsäure, da sie zweibasisch ist, nicht das Radical $C_{18}H_9O_4$, sondern $C_{18}H_8O_2$, und sie ist zu schreiben $C_{18}H_8O_2 \left\{\begin{matrix} O.HO \\ O.HO \end{matrix}\right\}$. Dann hat auch das Chlorid nicht die Formel $\left.\begin{matrix} C_{18}H_9O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$, ebenso wenig als das Salicylchlorür $= \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ ist, sondern wahrscheinlich sind diese Chlorverbindungen $= C_{14}H_4O_2 \left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right.$ und $C_{18}H_8O_2 \left\{\begin{matrix} C \\ Cl \end{matrix}\right.$. In diesem Falle liesse sich der Vorgang so ausdrücken:



$$3\underbrace{(C_{18}H_{10}O_6)} + \underbrace{3P\,Cl_5} = 3\underbrace{(C_{18}H_8O_2.\,Cl_2)} + \underbrace{3H\,Cl} + \underbrace{2\,PCl_3O_2} + \underbrace{PO_5.\,3HO}$$

und dann erklärt sich auch das Auftreten von Phosphoroxychlorid. Die Masse in der Retorte lässt sich nicht höher erhitzen, ohne sich ganz zu zersetzen. Sie wird braun, schäumt, und bei andauernder Temperatur erhält man noch eine kleine Menge Phosphoroxychlorid. während endlich eine aufgeblähte Kohle zurückbleibt.

---

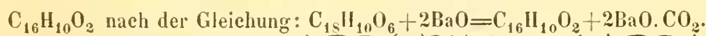
Phloretinsäure und Acetylchlorid wirken unter Salzsäureentwickelung auf einander ein, und es bildet sich eine neue Säure, die ein, in mancher Hinsicht abweichendes Verhalten zeigt. Ähnliche Producte gibt Butyrylchlorid und Benzoylchlorid. Ich komme auf diese interessanten Körper bei einer andern Gelegenheit zurück.

---

Es musste mir nun, nachdem ich so weit die Analogien zwischen der Phloretinsäure und der homologen Salicylsäure (und Anissäure) verfolgt hatte, von Wichtigkeit sein, auch die Homologie in jenen Zersetzungsproducten zu verfolgen, die in der Salicyl- und Anisylreihe durch Destillation der Barytsalze entstehen. Man erhält, wie bekannt, bei diesem Verfahren aromatische Flüssigkeiten, von den Formeln $C_{12}H_6O_2 \ldots C_{14}H_8O_2$. Liess sich also aus der Phloretinsäure eine, dem Phenol und Anisol homologe, mit dem Phänetol isomere Verbindung darstellen, so war damit ein sehr wichtiger Beweis zu Gunsten der Ansicht geführt, die ich in dem Vorstehenden zu begründen gesucht habe.

In der That entsteht unter denselben Bedingungen wie das Phenol aus der Salicylsäure der Körper

$C_{16}H_{10}O_2$ nach der Gleichung: $C_{18}H_{10}O_6 + 2BaO = C_{16}H_{10}O_2 + 2BaO.CO_2$.



Mischt man phloretinsauren Baryt mit Ätzkalk (und etwas Glaspulver) und unterwirft das Gemenge in kleinen Portionen der trockenen Destillation über freiem Feuer, so erhält man ein öliges, etwas bräunlich gefärbtes Destillat neben etwas Wasser.

Man zieht das Wasser ab. trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Das Rectificat ist farblos. Bei neuem Destilliren desselben wurden, wenn Platindrath in das Gefäss gegeben wurde, bei 190° die ersten Dampfblasen bemerkt. Das anfangs Übergehende wurde von dem später über 200° Abdestillirenden gesondert.

Das reine Product ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl. welches einen nicht unangenehmen, aromatischen, an Phenylalkohol

erinnernden Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt. Es verursacht ein Brennen auf der Haut, lässt sich, durch einen Docht aufgesaugt, entzünden, und brennt mit leuchtender, russender Flamme. Es ist schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Ein Versuch ergab das specifische Gewicht bei 12° = 1·0374.

In lufthaltigen Gefässen wird es nach und nach gelblich, einzelne Tropfen verdicken sich und nehmen den angenehmen Geruch des Styrols an. Mit Alkohol und Äther mischt es sich in allen Verhältnissen. Chlor, Brom und Salpetersäure geben Substitutionsproducte. In Schwefelsäure löst es sich auf, und die Lösung wird nach einiger Zeit von Wasser nicht mehr gefällt. Mit Baryt gesättigt und filtrirt erhält man die Lösung des leicht zersetzbaren Barytsalzes einer gepaarten Schwefelsäure.

Eiweiss wird von der Verbindung fast ebenso schnell coagulirt, wie von Phenylalkohol. Man erhält, wenn man einen Fichtenspan mit der wässerigen Lösung des Öles und dann mit Salzsäure tränkt, nach dem Trocknen an der Sonne eine ähnliche blaue Färbung wie mit Carbolsäure. (Ein Gegenversuch mit Salzsäure allein zeigte diese Erscheinung nicht.) Bei —18° wurde das Öl noch nicht fest, wenngleich sehr dickflüssig. Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrom.

I. 0·187 Gr. Substanz gaben 0·541 Gr. Kohlensäure und 0·137 Gr. Wasser.
II. 0·2072 „ „ „ 0·5965 „ „ „ 0·153 „ „

| | | Berechnet | I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | 96 | 78·68 | 78·89 | 78·51 |
| $H_{10}$ | 10 | 8·19 | 8·14 | 8·20 |
| $O_2$ | 16 | 13·13 | · | · |
| | 122 | 100·00 | | |

Bestimmung der Dampfdichte. Sie wurde nach der, von Natanson modificirten Gay-Lussac'schen Methode ausgeführt.

| | | |
|---|---|---|
| Substanz | = 0·0985 Gr. | gefundene Dichte = 4·22. |
| CC Dampf | = 90·6 | |
| Temperatur | = 240°C. | |
| Barometer | = 719·6 Mm. | |
| Höhe der Quecksilbersäule | = 357 Mm. | |

Die Rechnung gibt unter der Voraussetzung einer Condensation auf 4 Volume 4·23.

---

Ein Nitrosubstitutionsproduct der beschriebenen Verbindung entsteht, wenn man dasselbe tropfenweise in starke Salpetersäure

einträgt. Die Reaction ist sehr heftig, jeder fallende Tropfen zischt wie glühendes Metall in Wasser und grössere Mengen werden umhergeschleudert. Nach dem Eintragen wurde bis zum Verschwinden der ausgeschiedenen harzigen Tropfen, wobei sich viel Untersalpetersäure entwickelt. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich gelbe Krystalle gebildet, die mit kaltem Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die geringe Menge Substanz reichte zu vielen Versuchen nicht aus. Sie wurde zu einer Stickstoffbestimmung verwendet, die einen Betrag ergab, welcher mit der Formel: $C_{16}\,{}^{(NO_4)\,3O_2}_{H_7}$ im Einklange steht.

0·096 Gr. Substanz gaben 14·4 CC. Stickstoff bei 10° C. und 715 Mm.

$$N = \underbrace{16{\cdot}34}_{\text{Rechnung}} \quad — \quad \underbrace{16{\cdot}56}_{\text{Versuch}}$$

Leichter noch als dieser Nitrokörper entsteht ein Bromsubstitutionsproduct beim Übergiessen des Öles mit Brom in einer flachen Schale bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Nachdem auch der kleine Bromüberschuss abgedunstet ist, hat man eine weisse, krystallinische Masse, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Was die innere Constitution der Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ angeht, so könnte man versucht sein, sie unter dieselben Gesichtspunkte zu bringen, wie das Anisol, welches aus der, der (empyrischen) Formel nach homologen Anissäure unter den gleichen Bedingungen entsteht, von dem es sich in der Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt von $C_2H_2$ unterscheidet, während es mit dem Phänetol isomer ist.

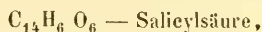
Nun ist das Anisol $= \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}$, d. i. phenylsaures Methyloxyd, oder richtiger Phenylmethyloxyd, ein Doppeläther, der in die Classe von Verbindungen gehört, wie Äthylmethyläther u. a., und den man in der That nach demselben Verfahren erhalten kann wie diesen auch (Cahours).

So betrachtet müsste dann $C_{16}H_{10}O_2$ sein $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}$ = Toluenylmethyloxyd.

Wenn es nun ein Gesetz ist, dass homologe Glieder zunächst verknüpft sind durch das Typische ihrer Constitution, so bedingt dieser Typus auch ein gleiches Verhalten, einen typischen Vorgang der Zersetzung. Überall, wo man noch mit Sicherheit eine Anzahl Verbindungen als homolog erkannt hat, ist der Modus ihrer Bildung und Zersetzung der gleiche, und es kann z. B. nicht ein solches Glied

unter denselben Bedingungen als Zersetzungsproduct einen Alkohol liefern, wo das nächstfolgende einen Aldehyd gibt, u. dgl.

In diesem Falle aber wäre man, wenn Salicyl und Anissäure z. B. als homologe Verbindungen im engeren Sinne aufgefasst werden, denen sich als drittes Glied die Phloretinsäure anschlösse.


$C_{14}H_6\,O_6$ — Salicylsäure,


$C_{16}H_8\,O_6$ — Anissäure,


$C_{18}H_{10}O_6$ — Phloretinsäure.

Die Salicylsäure gibt bei der Zersetzung mit Baryt, Phenyloxydhydrat, einen Alkohol, die Anissäure aber Anisol, einen Doppeläther. Diese Thatsache ist mit einer wahren Homologie der ursprünglichen Verbindungen nicht vereinbar.

Der Siedepunkt des Phenylalkohols liegt bei 187°. Das Gesetz, dass sich die Siedepunkte beim Fortschreiten um $C_2\,H_2$ um 19° erhöhen, verlangt dann für das Anisol 203°. Dieses kocht aber schon bei 187°, und auch das ist ein Beweis, dass Phenylalkohol und Anisol nicht homolog im eigentlichen Sinne sein können. Die wahren homologen Glieder des Phenylalkohols sind der Benzalkohol, der bei 206° siedet, und der bisher unbekannte Xylenylalkohol, dessen theoretischer Siedepunkt = 225 ist.

Wäre die Anissäure mit der Salicylsäure von gleicher Molecular-Constitution, so müsste sie ferner zweibasisch sein, während man bisher nur einbasische Salze derselben kennt.

Die Anissäure gibt weiter in der Form ihres Kalksalzes mit ameisensaurem Kalk destillirt den Anisylaldehyd (Piria). Die Salicylsäure theilt dieses Verhalten nicht.

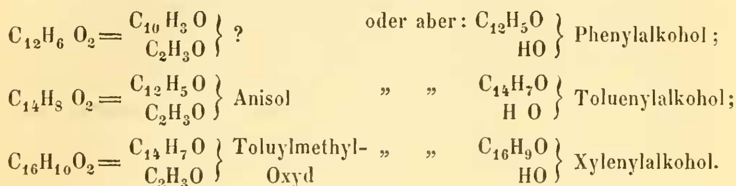
Eine sehr grosse Übereinstimmung aber herrscht in allen diesen Fällen zwischen der Salicyl- und Phloretinsäure.

Man wird, hoffe ich, nach dem Vorhergehenden kaum einen wesentlichen Beweis für die Analogie dieser beiden Säuren vermissen, und ich kann hinzufügen, dass, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, man bei der Destillation von phloretinsaurem mit ameisensaurem Kalk keine Spur eines Aldehyds, sondern wieder nur die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ erhält.

Was den Siedepunkt der Verbindung angeht, so machte die verhältnissmässig kleine Menge Material, die ich besass, die Bestimmung unsicher, und ich kann ihn nicht genau angeben; doch scheint es, dass er in der Nähe von 220° liegt.

Alle die anderen gemachten Vergleiche aber bestimmen mich, anzunehmen, dass die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ nichts anderes ist als der Alkohol der Xylenylreihe, der sich zu dem, von Cahours entdeckten Xylol verhält wie Phenylalkohol zu Benzol.

Denn in der That hat man, wenn die Anissäure mit der Salicyl- und Phloretinsäure von gleicher Constitution ist, in der Auffassung ihrer Zersetzungsproducte nur die Wahl zwischen den Formeln:



$$C_{12}H_6O_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} ? \quad \text{oder aber:} \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} \text{Phenylalkohol;}$$

$$C_{14}H_8O_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} \text{Anisol} \quad \text{„ „} \left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ H\,O \end{matrix}\right\} \text{Toluenylalkohol;}$$

$$C_{16}H_{10}O_2 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} \text{Toluylmethyl-Oxyd} \quad \text{„ „} \left.\begin{matrix} C_{16}H_9O \\ HO \end{matrix}\right\} \text{Xylenylalkohol.}$$

Sehen wir aber auch von der Charakteristik der Siedepunkte des specifischen Gewichtes, den äusseren cesylicalischen Eigenschaften, dem Geruche der Dünnflüssigkeit etc. ab, in welchen Beziehungen allein sich Anisol und Phänetol von Phenylalkohol, und der hier näher zu bestimmenden Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ ganz wesentlich unterscheiden, so bleibt noch eine Reaction übrig, vermöge deren vielleicht man die Frage wird entscheiden können.

Das vorausgehende Glied, der Benzalkohol, gibt mit Chromsäure oxydirt Benzoësäure; der Xylenylalkohol sollte dann wohl Noad's Toluylsäure geben.

Ich werde, wenn ich wieder Material besitze, den Versuch nachholen. (Dann aber, könnte man weiter schliessen, muss der Phenylalkohol bei gleicher Behandlung die Säure $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3O_3 \\ HO \end{matrix}\right\}$ liefern, die noch nicht daraus erhalten worden ist.) [1])

[1]) Es hätte sich, von den vorstehenden Gesichtspunkten ausgehend, für die Übereinstimmung oder Verschiedenheit der Constitution der abgehandelten Verbindung mit dem Anisol auch noch der Beweis liefern lassen können, dass auf demselben Wege, auf welchem Cahours das Anisol künstlich zusammengesetzt hat (aus Phenyloxyd, Kali und Jodmethyl), auch aus $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ KO \end{matrix}\right\}$ und Jodmethyl das fragliche $C_{16}H_{10}O_2$ oder eine isomere Verbindung erhalten werden könne.

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ HO \end{matrix}\right\}$ ist Benzalkohol. Dieselbe Formel hat nach den Angaben Williamson's und Fairlie's der, bei 203° siedende Theil des Kreosots, und nach diesen Chemikern ist also Kressyloxydhydrat die, dem Phenylalkohol nächste homologe Verbindung. Man hat daher schon die Vermuthung ausgesprochen, diese beiden Körper seien identisch (R. Wagner in Gerhard's Lehrbuch, III, Seite 25). Nach

Der Nachweis, dass die Salicylsäure zweibasisch ist, verlangt, dass man die Auffassung über ihre Constitution ganz wesentlich ändert.

---

den Beschreibungen der Eigenschaften möchte übrigens wohl nur der Siedepunkt ganz übereinstimmen.

Wie dem auch sein mochte, es liess sich erwarten, dass in $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7O\\HO\end{matrix}\right\}$ ebenso der Wasserstoff durch Kalium ersetzbar sei wie im Phenylalkohol, und mittelst dieser Verbindung musste man zu Doppeläthern der gesuchten Art gelangen können.

Der, aus Bittermandelöl darstellbare Benzalkohol stand mir nicht sogleich zu Gebote, dagegen besass ich eine Quantität echtes Kreosot. Ich versuchte daher zuvörderst aus diesem eine Kaliverbindung zu erhalten. Über dieselbe liegen schon einige Angaben vor. Reichenbach hat Krystalle beobachtet, wenn Ätzkali auf Kreosot einwirkte. V. Gorup (Annal. d. Ch. Bd. 86, S. 223) konnte sie auf diesem Wege nicht erhalten, aber auch ebenso wenig, als er Kreosot mit Kalium behandelte.

Die erstere Methode gelang auch mir nicht, allein bei Anwendung von Kalium gelang die Darstellung der gewünschten Verbindung ziemlich leicht.

Das zu den Versuchen dienende Kreosot war echtes Buchenholztheerkreosot, aus derselben verlässlichen Bezugsquelle, der v. Gorup das, zu seiner letzten Untersuchung dienende entnommen hatte. Mit Eisenchlorid geschüttelt, nahm es eine gelbröthliche, keineswegs aber blaue oder violete Farbe an; es löste sich in verdünnter Essigsäure theilweise, in Eisessig vollkommen.

Das Kreosot (3—4 Loth) wurde in einem kleinen Becherglase auf etwa 35—40° erwärmt, und unter Umrühren wohl getrocknetes Kalium eingetragen. Es beginnt eine Wasserstoffentwickelung, unter welcher in kurzer Zeit das Kalium, indem es schmilzt, aufgelöst wird. Durch das Eintragen neuer Kaliumstückchen erhält sich die Temperatur meistens von selbst auf 40—50°. Es ist wichtig sie nicht zu überschreiten, und fortwährend umzurühren, weil sie sonst leicht bis zur Entzündung heftig werden kann. Stieg das Thermometer auf diese Höhe, so wurde das Gefäss in bereit gehaltenem Wasser abgekühlt, dagegen wurde sie auch nicht unter 30° sinken gelassen.

Es wurde mit dem Eintragen so lange fortgefahren, als noch Kalium unter Gasentwickelung verschwand.

Dabei wurde die Masse immer dickflüssiger, schleimiger, und bekam zuletzt eine Farbe etwa wie Malagawein.

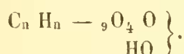
In dieser Periode zersetzte das Kalium nur mehr träge und man konnte etwas höher erwärmen, wobei Sorge getragen wurde, nicht zu viel Kalium überschüssig hinzuzubringen.

Endlich hörte sie auf flüssig zu sein, wurde während des Rührens immer steifer, und als sie in diesem Zustande erkaltete, hatte sie eine salbenartige Consistenz und eine grauröthliche Farbe.

Sie wurde sogleich zwischen mehrere Bogen weichen, weissen Fliesspapiers gebracht, und allmählich, aber zuletzt unter starkem Druck, in einer Schraubenpresse abgepresst. Dabei zieht sich noch eine gewisse Menge unzersetztes Öl in das Papier. Hierauf wurde sie in siedendem Äther aufgelöst. Sie löst sich leicht; die Lösung wurde noch warm durch doppelt gelegtes Leinen filtrirt. Gleich nach dem Auskühlen des Äthers erfüllt sich die Flüssigkeit mit Krystallen, die endlich das Ganze breiig erstarren machen. Diese wurden wieder auf Leinen gebracht, und die Flüssigkeit stark abgepresst. So erhielt man nun eine weiche Krystallmasse von sehr schönem, fast

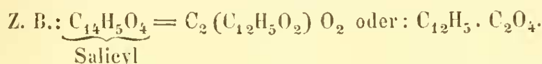
Limpricht (Annal. d. Ch. Bd. 98, S. 256) und List (Gmelin's Handbuch) haben hierüber schon Andeutungen gemacht. Was von ihr gilt, gilt dann natürlich auch für die Phloretinsäure.

Man konnte bisher in diesen Säuren und ihren Homologen Radicale annehmen, die 4 Äquivalent Sauerstoff enthalten.



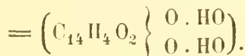
$$C_n H_{n-9} O_4 \, O \\ HO \Big\} .$$

Diese Radicale selbst konnte man verschieden auffassen, und sie entweder als substituirte Formyle, in denen der Wasserstoff durch $({}_nH_{n-7}O_2)$ ersetzt ist, oder, wie Gerhard vorzog, sie als mit Kohlensäure gepaarte Radicale nehmen.



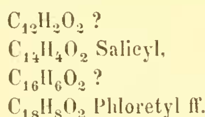
$$\text{Z. B.: } \underbrace{C_{14}H_5O_4}_{\text{Salicyl}} = C_2(C_{12}H_5O_2)\,O_2 \text{ oder: } C_{12}H_5 \,.\, C_2O_4.$$

Nunmehr aber kann, nicht wie früher nur 1O, sondern es müssen $O_2$ ausserhalb der Radicale (im Anhydrid) gedacht werden, und man hat dann: Salicylsäure $= \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2.O_2 \\ 2HO \end{matrix}\right\}$. Hier ist $C_{14}H_4O_2$ äquivalent $H_2$, ein Doppelatom, dazu das Oxyd bildende $O_2$, und im Hydralzustande verbunden mit 2 HO



$$= \left(C_{14}H_4O_2 \left\{ \begin{matrix} O\,.\,HO \\ O\,.\,HO \end{matrix} \right.\right).$$

Die Reihe der homologen Radicale ist dann:



$C_{12}H_2O_2$ ?
$C_{14}H_4O_2$ Salicyl,
$C_{16}H_6O_2$ ?
$C_{18}H_8O_2$ Phloretyl ff.

---

silberartigen Aussehen; unter dem Mikroskop erscheint sie bestehend aus flachen, unregelmässig begrenzten Blättchen. Sie konnte mit dem kleinen Rückhalt an Äther in einem gut eingeriebenen Glase die längste Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. Wasser zersetzt sie sehr schnell; es geht Kali in Lösung und Öltropfen scheiden sich aus. Ich habe die Operation in dieser Weise mehrmals ausgeführt, ohne dass sie mir je misslungen wäre.

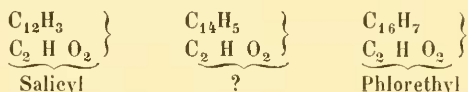
Diese Kaliverbindung wurde mit Jodäthyl und Jodmethyl mit den bekannten Vorsichtsmassregeln zersetzt. Die erhaltenen Producte nach sorgfältiger Reinigung zeigten jedoch keineswegs die vermuthete Zusammensetzung; sie sind weder isomer mit Phänetol, noch weniger mit dem beschriebenen $C_{16}H_{10}O_2$ identisch und homolog. Das Kreosotkali entspricht, so weit meine Erfahrungen bis jetzt reichen, auch nicht einer Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ KO \end{matrix}\right\}$.

Ich werde die darauf bezüglichen Daten in einer späteren Mittheilung anführen, wenn ich sie mehr als bisher vervollständigt haben werde, denn der Gegenstand verlangt eine ausführlichere Behandlung.

Zwei- oder mehrbasische Radicale nun treten, wo sie Verbindungen bilden, allerdings immer als Ganzes, untrennbar auf, allein demungeachtet muss ein solcher Complex in der Idee auflösbar sein.

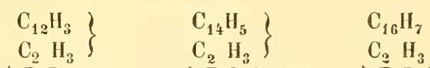
Im vorliegenden Falle aber können unmöglich diese beiden Atome, die das Äquivalent des Radicales bilden, nur geradezu halbirt werden (z. B. Salicyl $C_{14}H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_7H_2O \\ C_7H_2O \end{matrix}\right\}$), sondern dieses Doppelatom enthält, so scheint es, zwei Atome verschiedener Art, davon das eine allen, das andere keinen Sauerstoff enthält.

Wenn man die Zersetzungsvorgänge dieser Säuren berücksichtigt, bei denen vornehmlich leicht $C_2$ austreten können, so könnte man versucht sein, in diesen Radicalen Formyl (Formoxyl) als Paarling anzunehmen, welches in solchen Fällen als $C_2O_4$ abgeschieden wird, so dass man hätte:



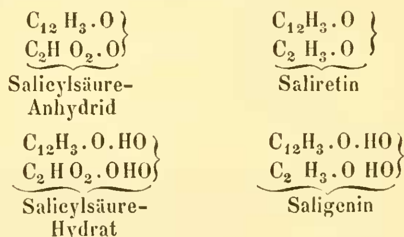
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ C_2\ H\ O_2 \end{matrix}\right\}$ Salicyl; $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_2\ H\ O_2 \end{matrix}\right\}$ ?; $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7 \\ C_2\ H\ O_2 \end{matrix}\right\}$ Phlorethyl

und dem entsprechend



$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}\right\}$; $\begin{matrix} C_{16}H_7 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}$

Hieraus würde die Parallele folgen:

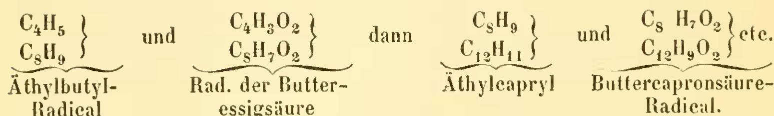


$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3.O \\ C_2H\ O_2.O \end{matrix}\right\}$ Salicylsäure-Anhydrid; $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3.O \\ C_2\ H_3.O \end{matrix}\right\}$ Saliretin

$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3.O.HO \\ C_2\ H\ O_2.O\ HO \end{matrix}\right\}$ Salicylsäure-Hydrat; $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3.O.HO \\ C_2\ H_3.O\ HO \end{matrix}\right\}$ Saligenin

u. s. w.

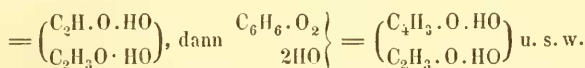
Es machten sich ungefähr dieselben Beziehungen geltend wie z. B. zwischen



$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}$ Äthylbutyl-Radical und $\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_8H_7O_2 \end{matrix}\right\}$ Rad. der Butteressigsäure dann $\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ C_{12}H_{11} \end{matrix}\right\}$ Äthylcapryl und $\left.\begin{matrix} C_8\ H_7O_2 \\ C_{12}H_9O_2 \end{matrix}\right\}$ Buttercapronsäure-Radical. etc.

(Ja man kann vielleicht, ohne sehr gegen die Wahrscheinlichkeit zu verstossen, auch die neuentdeckten zweisäurigen Alkohole von Wurtz

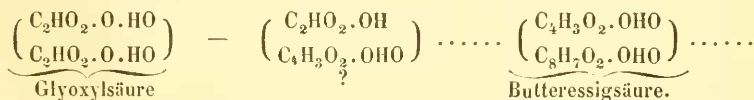
ähnlich deuten. Im Grunde sind freilich auch die Oxydhydrate der vorstehenden binären Radicale zweisäurige Alkohole, und diejenigen, deren Beschreibung Wurtz kürzlich mitgetheilt hat (Annal. Bd. 100, S. 110 u. 116), gehören vielleicht nur anderen Reihen an. So z. B. könnte die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_4H_4.O_2 \\ 2HO \end{matrix}\right\}$, in welcher Wurtz das Radical $C_4H_4$ annimmt, ebenso gut sein



$$= \begin{pmatrix} C_2H.O.HO \\ C_2H_3O \cdot HO \end{pmatrix}, \text{ dann } \left.\begin{matrix} C_6H_6.O_2 \\ 2HO \end{matrix}\right\} = \begin{pmatrix} C_4H_3.O.HO \\ C_2H_3.O.HO \end{pmatrix} \text{ u. s. w.}$$

Das setzt allerdings voraus, dass das Öl des ölbildenden Gases $\begin{pmatrix} C_2H.Cl \\ C_2H_3.Cl \end{pmatrix}$ sei. Nach der gewöhnlichen Anschauungweise aber ist es $\begin{pmatrix} C_4H_3.Cl \\ H.Cl \end{pmatrix}$ oder $\begin{pmatrix} C_4H_3.H \\ Cl \quad Cl \end{pmatrix}$, enthält also dann Cl zum Theil in der Form von HCl, und es ist auffallend genug, dass dasselbe sich nicht diesem Theile nach durch Silberoxyd ausfällen lässt. Die Ansicht dieser gepaarten Doppel- oder zweisäurigen Alkohole und Äther, denen dann Doppel- oder zweibasische Säuren entsprechen müssen, ist überhaupt einer sehr grossen Ausdehnung fähig, und es könnten z. B. auch gewisse isomere Säuren hieher gezählt werden.

So die kürzlich von Debus beschriebene Glyoxylsäure, die mit der Ameisensäure polymer ist, die gewissermassen das erste Glied einer Reihe ausmachen würde



$$\underbrace{\begin{pmatrix} C_2HO_2.O.HO \\ C_2HO_2.O.HO \end{pmatrix}}_{\text{Glyoxylsäure}} - \underbrace{\begin{pmatrix} C_2HO_2.OH \\ C_4H_3O_2.OHO \end{pmatrix}}_{?} \ldots\ldots \underbrace{\begin{pmatrix} C_4H_3O_2.OHO \\ C_8H_7O_2.OHO \end{pmatrix}}_{\text{Butteressigsäure.}} \ldots\ldots$$

Es ist der Fall einer solchen Polymerie dem zwischen der Cyan- und Cyanursäure nicht unähnlich.

Gibt es dann einen zweisäurigen Alkohol von der Formel $\begin{pmatrix} C_6H_5O.HO \\ C_2H_3O.HO \end{pmatrix}$ Allylmethyl-Alkohol, so müsste diesem auch eine zweibasische Säure $= \begin{pmatrix} C_6H_3O_2.OHO \\ C_2HO_2.OHO \end{pmatrix}$ Acrylameisensäure entsprechen, ein Verhältniss, welches auf die Reihe der Bernsteinsäure führen könnte, u. s. w.)

Es ist nicht zu verkennen, dass nach diesen Ansichten, die übrigens nicht den Anspruch machen, mehr zu sein als eine Vermuthung, diese Säuren (Salicylsäure, Phloretinsäure...) bis zu einem

gewissen Grade mit gepaarten Äthern übereinkämen, saure Hydratverbindungen dieser Art wären, während die Anhydride ihrer Constitution nach genau solchen Körpern entsprächen. Darauf, dass hier ein von anderen einbasischen Säuren abweichendes Verhältniss statthat, scheint auch das Anhydrid der Salicylsäure hinzuweisen, das Gerhardt darzustellen versucht hat.

Der Körper, den Gerhardt als wasserfreie Salicylsäure beschreibt, zeigt sehr wenig die sonst wahrgenommenen Eigenschaften anderer Anhydride, ist auch nicht analysirt, und wurde blos wegen seines Verhaltens gegen Alkalien für dieses genommen. Daneben wird ein Körper, der Salicylid $= C_{28}H_8O_8$ erhalten, der um 2HO ärmer ist als das Anhydrid, dessen Constitution vorläufig mit der des Lactids verglichen wird.

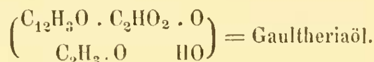
Die eben vorgetragene Auffassung würde dann ferner ganz gut die entschieden saure Natur der bislang als der Aldehyd von $C_{14}H_5O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_4 \\ H \end{matrix}\right\}$ betrachteten salicyligen Säure erklären. Diese wäre dann Essigsäure, gepaart mit dem Hydrür $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$; man hätte



$$\left(\begin{matrix} C_{12}H_3O \, . \, C_2HO_2 \, . \, O \\ HO \cdot \qquad HO \end{matrix}\right) \;\ldots\ldots\; \left(\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ H \end{matrix}\right\} C_2H \quad O_2 \, . \, O \\ \qquad\qquad HO \end{matrix}\right)$$

Salicylsäure ... Salicylige Säure

und sein Vermögen, Salze zu geben, läge nothwendig in seiner Natur, sowie es auch klar wäre, dass der Wasserstoff von $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3O \\ HO \end{matrix}\right\}$ durch Alkoholradicale ersetzbar ist. z. B.

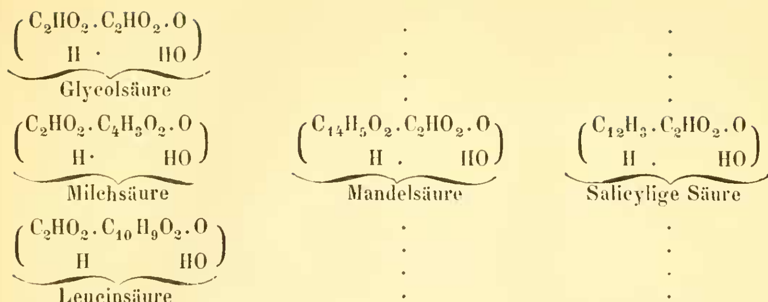


$$\left(\begin{matrix} C_{12}H_3O \, . \, C_2HO_2 \, . \, O \\ C_2H_3 \, . \, O \qquad HO \end{matrix}\right) = \text{Gaultheriaöl.}$$

Auch eine solche Verbindung muss sich natürlich noch als Säure verhalten.

Endlich wird man daran erinnert, dass eine gewisse Übereinstimmung bestände zwischen gewissen gepaarten Säuren anderer Reihen und den vorliegenden, wenn man diese Annahme zugibt.

Die gegenwärtig geläufigste Anschauung der Milchsäure z. B. und ihrer Homologen ist die, dass sie mit Aldehyden (Hydrüren) gepaarte Ameisensäuren sind; dieselbe Auffassung hat man u. a. von der Mandelsäure, und so hätte man etwa folgende Analogien:

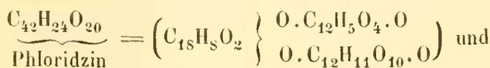


Sehr von Interesse wäre es nun, zu wissen, worin die Isomerie der Oxybenzoësäure mit der Salicylsäure begründet ist, und die den anderen Homologen entsprechenden Isomeren kennen zu lernen.

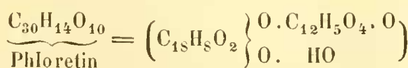
Vielleicht ist diese Säure das der Anissäure vorausgehende Glied, und sie lässt sich betrachten als $C_2(C_{12}H_5O_2)O_2.O \atop HO$ }, als eine, durch $C_{12}H_5O_2$ substituirte Ameisensäure.

Wenn hier von Radicalen geredet wurde, deren Verbindungen man im Übrigen noch nicht kennt, so war von dem Grundsatze ausgegangen, dass es genügt, von einer Reihe ein Glied zu kennen, um darnach diese vollständig zu construiren, weil unmöglich ein Radical vereinzelt sein kann, sondern nach oben und unten homologe Glieder haben muss.

Ich werde nun auch das zweite, durch Spaltung des Phloretins entstehende Product einer näheren Untersuchung unterziehen, und dadurch zu einer bestimmteren Deutung des Phloridzins zu gelangen suchen. Schon jetzt ist die Ansicht nahe gelegt, dass es den neutralen Salzen der Phloretinsäure entspricht, in welchen die beiden Wasser-Äquivalente durch die Äther $\underbrace{C_{12}H_5O_4}.O$ (dessen Alkohol $\left.{C_{12}H_5O_4\cdot O \atop HO}\right\} = C_{12}H_6O_6$, Phlorogluein wäre) und $\underbrace{C_{12}H_{11}O_{10}}.O$ (davon der Alkohol $\left.{C_{12}H_{11}O_{10}.O \atop HO}\right\}$ = Zucker) vertreten sind. Man hätte dann:



$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phloridzin}} = \left(C_{18}H_8O_2 \left\{ {O.C_{12}H_5O_4.O \atop O.C_{12}H_{11}O_{10}.O} \right.\right) \text{ und}$$



$$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin}} = \left(C_{18}H_8O_2 \left\{ {O.C_{12}H_5O_4.O \atop O.\quad HO} \right.\right)$$